Zustand angewandt und ergab die Dichte 2·104 und die Zusammensetzung:

		Berechnet
Siliciumdioxyd	58·03	57·65
Aluminiumoxyd......	15·97	16·25
Eisenoxyd	0·13	—
Calciumoxyd	7·93	7·81
Magnesiumoxyd	0·07	—
Natriumoxyd	0·95	0·83
Kaliumoxyd	0·66	0·62
Wasser.............	16·78	16·84
	100·52	100·00

Außerdem wurden sehr geringe Mengen von Baryum, Strontium, Lithium nachgewiesen. Die empirische Formel aufzustellen ist insoferne schwierig, als eine isomorphe Mischung von wesentlich drei Verbindungen: einer Ca-haltigen, einer Na- und einer K-haltigen, vorliegt und das Mischungsgesetz nicht genauer bekannt ist. Da jedoch hier und in allen Heulanditen gleicher Zusammensetzung das Verhältnis von Si zu Al sehr nahe 6 : 2 ist, so ist anzunehmen, daß dieses für alle drei isomorphen Silikate gilt. Was die übrigen Metallatome betrifft, so darf auf die von Tschermak aufgestellte Regel[1] hingewiesen werden, nach welcher in den Calciumverbindungen der isomorphen Zeolithe die Gruppe CaH_2O_2 gegenüber der in den anderen Verbindungen vorkommenden Gruppe Na_2O oder K_2O enthalten ist, wonach das Na- oder K-Silikat um H_2O weniger aufweist als das Ca-Silikat.

Demnach wäre für das Calciumsilikat die Formel

$$Si_6O_{22}Al_2CaH_{12}$$

anzunehmen und für die beiden Alkaliverbindungen zu schreiben:

$$Si_6O_{21}Al_2Na_2H_{10}$$
$$Si_6O_{21}Al_2K_2H_{10}.$$

---

1 Lehrbuch der Mineralogie, 6. Aufl., p. 563 (1905).

Nach diesen ist die Zusammensetzung des Heulandits berechnet, wobei das Molekularverhältnis der drei Verbindungen zu 21 : 2 : 1 vorausgesetzt wurde.

Durch Salzsäure wird der Heulandit bei Zimmertemperatur nach wenigen Tagen vollkommen zersetzt und die Kieselsäure bleibt pulverförmig zurück. Sie besteht aus isotropen Splittern von den Formen des ursprünglichen Pulvers. Bei der Zersetzung wird ein kleiner Teil des gesamten Siliciums (weniger als 3%) in scheinbare Lösung übergeführt. Die erhaltene Kieselsäure lieferte beim Trocknen und täglich einmaliger Wägung die Zahlen:

3899		2840		1823 ⋮		1012		996		994
	1059		1017		811		16		2	

wonach sich, da $g_2 = 1823$, $a = 1017$, $b = 811$, $c = 16$, das Gewicht beim Knickpunkte berechnet:

$$G = 1823 - 807 \cdot 7 = 1015 \cdot 3.$$

Der Glühverlust beim Gewichte 994 betrug 187·5 und es ergibt sich der Wassergehalt der Säure beim Knickpunkte

$$W = \frac{187 \cdot 5 + 1015 \cdot 3 - 994}{1015 \cdot 3} = 20 \cdot 51\%.$$

Zwei fernere Versuche lieferten die Zahlen 19·56 und 19·69%. Diese Resultate lassen erkennen, daß eine Säure von der Zusammensetzung

$$Si_6 O_{17} H_{10}$$

vorliegt, welche 19·91% Wasser fordert. Diese Kieselsäure soll als Heulanditsäure bezeichnet werden.

Durch Methylenblau wird die fast lufttrockene Säure hell berlinerblau gefärbt. Die frischbereitete Säure wurde durch drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur mit einer zur Auflösung nicht hinreichenden Menge von Natronlauge behandelt. Es entstand oberhalb eine klare Lösung, welche 278 *mg* SiO_2 gegen 274 *mg* NaCl ergab, was dem Verhältnisse $Si_1 : Na_{1 \cdot 018}$

entspricht. Die Heulanditsäure ist ziemlich hoch zusammengesetzt und es läßt sich die Formel nicht auf kleinere Ziffern bringen, außer man wollte die bis jetzt durch nichts begründete Ansicht aufstellen, daß die erhaltene Säure aus zwei oder drei niedriger zusammengesetzten Verbindungen bestehe. Dann wäre der Heulandit als eine Molekularverbindung aufzufassen, die aus einem Silikat und einer oder zwei freien Kieselsäuren besteht. Für eine solche Annahme liegt aber Tatsächliches nicht vor.

Die Gliederung, welche der Heulanditsäure zukommt, läßt sich vorläufig nicht bestimmen. Erst wenn eine größere Zahl von Zeolithen in gleicher Weise geprüft sein wird, dürfte sich ein Schluß auf den Bau dieser Verbindungen ergeben.

Über den Charakter der Verbindung, welche im Heulandit vorliegt, läßt sich jetzt nur insoferne Bestimmtes aussagen, als die beiden Grenzen ermittelt werden, innerhalb deren sich die hier möglichen Annahmen bewegen.

Faßt man den ersten Fall ins Auge und vergleicht man die Zusammensetzung der Säure $Si_6O_{17}H_{10}$ mit der empirischen Formel des Heulandits $Si_6O_{22}Al_2CaH_{12}$, so zeigt sich, daß, wofern die Atome Al_2Ca ohne gegenseitige Bindung, also zusammen achtwertig angenommen werden, der Heulandit

$$Si_6O_{17}Al_2CaH_2 + 5\,H_2O$$

zu schreiben wäre, wonach mit dem Silikat 5 Molekel Kristallwasser verbunden erscheinen. Dem entsprechen 14% Kristallwasser.

Nach Rinne's Versuchen entweicht das Wasser des Heulandits bei steigender Temperatur kontinuierlich und sein Verlust beträgt 14% bei ungefähr 400°, während Verbindungen wie $BaCl_2 + 2H_2O$ und $CuSO_4 + 5H_2O$ das Wasser stufenweise und in seinem gesamten Betrage bei Erwärmung bis 162° und 258° verlieren.

Die Formel $Si_6O_{17}Al_2CaH_2 + 5H_2O$ kann also nicht den Zustand des Heulandits bei gewöhnlicher Temperatur darstellen, weil dieser das Wasser abgibt, ohne daß dabei mehrere Abstufungen (Siedepunkte) zu erkennen wären.

Das zweite Extrem wäre damit erreicht, daß die größte Menge Wasserstoff angegeben wird, welche in dem Silikat enthalten sein kann. Dieser Fall tritt ein, wenn das Vorhandensein der zweiwertigen Gruppe HO Al O Ca O Al O H angenommen und infolgedessen die Formel des Heulandits

$$Si_6 O_{17} H_2 O_2 Al_2 O_2 Ca H_8 + H_2O$$

geschrieben wird, welcher 2·8% Kristallwasser entsprechen.

Die Temperatur, bei welcher nach Rinne diese Quantität Wasser entweicht, beträgt ungefähr 90°. Die letztere Formel würde den ursprünglichen Zustand des Heulandits einwandfrei darstellen, weil dieser nur bei ungefähr 100° einen wenn auch undeutlichen Siedepunkt des enthaltenen Wassers erkennen läßt.

Zwischen den beiden so bestimmten Grenzen liegt eine Zusammensetzung des Heulandits, welche auch eine bestimmte Deutung zuläßt. Wenn angenommen wird, daß die vierwertige Gruppe Al O Ca O Al vorhanden sei, so ergibt sich die Formel

$$Si_6 O_{17} Al_2 O_2 Ca H_6 + 3 H_2O,$$

welcher 8·4% Kristallwasser entsprechen. Dieser Betrag der Wasserabgabe wird bei ungefähr 230° erreicht. Aus dem früher angeführten Grunde, daß bei dieser Temperatur kein stationärer Zustand, kein Siedepunkt beobachtet wurde, kann diese Quantität Kristallwasser in dem ursprünglichen Mineral nicht angenommen werden.

Nach dieser Prüfung der Zusammensetzung unter Berücksichtigung des Verhaltens bei Erhöhung der Temperatur ergibt sich die folgende Deutung:

Der Heulandit hat im lufttrockenen Zustande die Zusammensetzung:

$$Si_6 O_{17} H_2 O_2 Al_2 O_2 Ca H_8 + H_2O.$$

Bei ungefähr 90° beginnt eine merkliche Abgabe von Kristallwasser, zugleich auch von chemisch gebundenem Wasser des Silikates, so daß der Siedepunkt des Kristallwassers sich etwas verwischt. Nunmehr entweicht bei der ferneren Erwärmung allmählich das chemisch gebundene Wasser und bei

ungefähr 230° hat der Rückstand eine Zusammensetzung, die als

$$Si_6O_{17}Al_2O_2CaH_6$$

gedeutet werden kann. Bei steigender Temperatur dauert die allmähliche Abgabe des chemisch gebundenen Wassers fort, bis der Rückstand bei ungefähr 400° die Zusammensetzung

$$Si_6O_{17}Al_2CaH_2$$

besitzt. Bis dahin könnte die Zusammensetzung des Rückstandes noch von der Kieselsäure $Si_6O_{17}H_{10}$ abgeleitet werden, was Gegenstand später auszuführender Versuche sein wird. Wenn es sich bestätigt, so wäre damit die Erscheinung der Wiederaufnahme des Wassers in feuchter Luft der Erklärung näher gerückt.

Beim Erhitzen über 400° wird der Bau des Silikates jedenfalls zerstört.

Nun noch eine Bemerkung bezüglich der Zusammensetzung des Heulandits bei gewöhnlicher Temperatur und Feuchtigkeit. Die Veränderlichkeit des Wassergehaltes der Zeolithe bei gleichbleibendem äußeren Ansehen hat bei manchen Forschern die Ansicht hervorgerufen, daß für diese eine bestimmte Zusammensetzung nicht angegeben werden könne. Für Heulandit trifft dies jedoch nicht zu, da derselbe nach Rinne's Versuchen bei gewöhnlicher Temperatur umgeben von Wasserdampf nach 114 Stunden bloß 1·08% Wasser annimmt, was die Richtigkeit der oben angeführten Formel nicht berührt.

Zersetzung des Heulandits durch Wasser.

Bei dem Versuch, aus Heulanditpulver die feinsten Teilchen abzuschlämmen, wurde die Beobachtung gemacht, daß diese in Berührung mit Wasser in wenigen Wochen eine deutliche Quellung zeigen und sich nicht mehr wie das ursprüngliche Pulver verhalten. Es gelang aber nicht, die veränderten Teilchen abzusondern, weil diese immer mit etwas größeren unveränderten Partikeln vermengt blieben.

Um den Vorgang der hier eintretenden Umwandlung so weit als tunlich zu verfolgen, wurden 2·3 *g* des feinen Pulvers

mit einer größeren Menge Wassers unter wiederholter Erneuerung des letzteren durch 4 Monate in Berührung gelassen. Das feinste Pulver setzte sich auch nach längerem Stehen nicht vollständig ab, vielmehr blieb die darüberstehende Flüssigkeit immer etwas trübe durch schwebende veränderte und unveränderte Teilchen. Der Bodensatz wurde schließlich dem allmählichen Eintrocknen bei gleichbleibender gewöhnlicher Temperatur überlassen und täglich gewogen. Es ergab sich eine Gewichtskurve ohne deutlichen Knickpunkt. An der Oberfläche hatte sich eine etwas gallertige Schicht gebildet, welche nach dem Eintrocknen glänzend und glasig erschien mit allmählichem Übergang in die untere pulverige Masse. Das Ganze wurde, nachdem das Gewicht konstant geworden, der Analyse unterzogen, deren Ergebnis unter II angeführt ist, während die Analyse des frischen Heulandits unter I wiederholt wird.

	I	II	H—1
Siliciumdioxyd	58·03	57·10	—0·93
Aluminiumoxyd........	15·97	16·06	+0·09
Eisenoxyd	0·13		
Calciumoxyd..........	7·93	6·65	—1·28
Magnesiumoxyd	0·07		
Natriumoxyd..........	0·95	0·69	—0·26
Kaliumoxyd...........	0·66	0·29	—0·37
Wasser	16·78	19·30	+2·52
	100·52	100·09	

Aus dem Vergleich ergibt sich, daß eine Aufnahme von Wasser stattgefunden hat, während Calcium ausgeschieden wurde, in geringerem Betrag auch Alkalien. Um eine vollständige Übersicht zu erhalten, hätte auch die entstandene Lösung untersucht werden müssen, was jedoch hier wegen der suspendierten Teilchen nicht zu dem gewünschten Ziele geführt haben würde.

Es besteht aber kein Zweifel darüber, daß der Heulandit durch eine größere Wassermenge zersetzt wird und dieses dürfte wohl auch für die übrigen Zeolithe gelten.

Für die Bildung der Zeolithe würde daraus folgen, daß diese nicht aus sehr verdünnten, sondern aus ziemlich konzentrierten Lösungen sich absetzen.

Vorstehende Arbeit wurde in dem Laboratorium des Hofrates E. Ludwig und jenem des Hofrates G. Tschermak ausgeführt. Beiden Herren sowie Herrn Prof. F. Becke bin ich für die gütige und bereitwillige Förderung meines Unternehmens zu großem Danke verpflichtet.



Die Silikatschmelzen

(IV. Mitteilung)

von

C. Doelter,

k. M. k. Akad.

(Mit 2 Tafeln und 6 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1906.)

Durch Unterstützung der kaiserlichen Akademie war ich in die Lage versetzt, meine Untersuchungen fortzusetzen. Diese Mitteilung enthält 1. Untersuchungen über die Schmelzpunkte natürlicher Feldspate, 2. die Schmelzkurve der Augit-Labradoritmischungen, 3. Bestimmung eutektischer Punkte von Gemengen von zwei und drei Komponenten und Beobachtungen über Ausscheidungsfolge.

I. Die Schmelzpunkte der Feldspate.

Nirgends sind vielleicht die Unterschiede, die verschiedene Beobachter erhielten, so groß wie bei dieser Gruppe von Mineralien, was zum Teil damit zusammenhängt, daß der Begriff Schmelzpunkt von verschiedenen Forschern verschieden aufgefaßt wird. Der Punkt völliger Flüssigkeit liegt bei manchen 50 bis 100° höher als derjenige Punkt, bei welchem beide Phasen, flüssige und feste, noch vorhanden sind. Unterschiede zeigen sich selbstverständlich aus anderen Ursachen bei künstlichen und natürlichen Verbindungen.[1]

A. Day und E. T. Allen haben in einer Arbeit über Isomorphismus und thermische Eigenschaften[2] der Feldspate für

---

[1] Vergl. Die Untersuchungsmethoden bei Silikatschmelzen, p. 5.

[2] Washington, 1905, und Zeitschrift für physik. Chemie, *54*, Heft I, 1906.

die künstlich dargestellten Plagioklase ganz ungewöhnlich hohe Zahlen, die nämlich zwischen 1532° für Anorthit, 1463° für Labradorit und 1225° für Albit schwanken, gefunden. Ich verweise für die Details auf diese Arbeit.

Da ich nun sehr oft Messungen nach verschiedenen Methoden mit natürlichen Feldspaten unternommen und dabei viel niedrigere Temperaturen erhalten hatte, da ich ferner, auf eine zwanzigjährige Erfahrung gestützt, weiß, daß die Feldspate, wenigstens die natürlichen, nicht schwer schmelzen, denn ich habe alle in meinem Fourquignongasofen zum Schmelzen gebracht, in welchem ein beschickter Tiegel niemals mehr als den Schmelzpunkt des Nickels, zirka 1420°, erreichte, so war es mir von Interesse, den Grund der Abweichungen zu erfahren.

Vor allem ist allerdings hervorzuheben, daß ja a priori natürliche und künstliche Silikate nicht denselben Schmelzpunkt zu haben brauchen, worüber ich des weiteren verhandle.[1] Speziell die natürlichen Feldspate, auch wenn sie ganz rein sind, sind nicht isomorphe Mischungen von Albit, Anorthit allein, sondern sie enthalten auch das Orthoklassilikat $KAlSi_3O_8$ in kleinen Mengen. Auch die natürlichen Albite und Anorthite enthalten kleine Mengen des anderen Silikats und auch etwas Kalisilikat. Es genügt, auf die Handbücher von Rammelsberg und Hintze zu verweisen, um darzutun, daß eben die idealen Mischungen, wie sie künstlich darstellbar sind, in der Natur nicht vorkommen; wenn wir die reinsten natürlichen Feldspate untersuchen (es kann sich nur um Kristalle handeln), so finden wir oft neben K, Na, Ca auch in den Fällen wasserklarer Kristalle ohne Einschlüsse noch Spuren von Mg, Fe, die allerdings meist dann wohl so geringfügige sind, daß sie die Zusammensetzung kaum beeinflussen.

Hier wäre noch eine Bemerkung bezüglich des Ausdruckes »reines Material« zu machen. Ein Feldspat, der weder Eisen noch Magnesia enthält, kann jedenfalls als rein bezeichnet werden, auch wenn er Kali enthält. Denn dieser Gehalt an Kali zeigt keine Unreinheit an, sondern er zeigt, daß in der

---

[1] Die Untersuchungsmethoden bei Silikatschmelzen, p. 15.

Natur jeder Plagioklas kalihaltig ist, weil eben die theoretischen Silikate, die wir aus den Formeln herausrechnen, in der Natur nicht existieren. Es ist eben in der Natur das Bestreben der Stoffe, isomorphe Mischungen zu bilden, sehr groß und kleine Mengen einer isomorphen (respektive isodimorphen) Verbindung sind jedem Stoffe beigemengt.

Welchen Einfluß haben nun die Beimengungen? Einschlüsse, welche in Feldspaten vorhanden sind, müssen den Schmelzpunkt erniedrigen. Nun enthalten manche auch gut und rein ausgewählte Kristalle doch noch immer Spuren von Fe, Mg; nehmen wir an, es sei in solchen Fällen eine Beimengung von $^1/_2{}^0/_0$ eines Pyroxensilikats oder von Magnetit, so wird immerhin eine Erniedrigung des Schmelzpunktes erfolgen; nehmen wir an, der Schmelzpunkt beider, des einschließenden und eingeschlossenen Minerals, sei um 200° verschieden, so können wir eine erhebliche Erniedrigung durch jene kleinen Mengen kaum erhalten, weil nach den zahlreichen bisherigen Erfahrungen beim Zusammenschmelzen kristalliner Silikate bei geringen Mengen nur eine sehr geringe, in vielen Fällen oft kaum merkbare Differenz der Schmelzpunkte eintritt und erst bei größerer Beimengung die Schmelzpunktserniedrigung sich geltend macht. Eine große Schmelzpunktserniedrigung ergäbe sich also nur bei erheblicherer Beimengung und, falls etwa der eutektische Punkt zwischen den Einschlüssen Magnetit, Pyroxen einerseits und dem Feldspat andrerseits erreicht würde, was aber nie in Mischungen bei ganz vorherrschender Komponente eintritt, und auch hier wäre eine Erniedrigung von höchstens 30 bis 50° zu erwarten. Wir können daher die Differenzen von über 200° zwischen natürlichen und künstlichen Feldspaten nicht durch Einschlüsse erklären. Dasselbe gilt für kleine isomorphe Beimengungen, da ja bei isomorphen Mischungen die Schmelzpunktsveränderung dann annähernd proportional der beigemengten Molekularprozente erfolgt, also bei $1^0/_0$ Beimengung 2 bis 3° betragen würde.

Um nun zu prüfen, ob meine früheren Messungen, die ich in »Silikatschmelzen, I,« und in meiner Arbeit über Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt und chemischer Zusammen-

setzung angab, richtig sind, habe ich möglichst reine Plagioklase unter dem Mikroskop geschmolzen. Den Apparat beschrieb ich früher und verweise auf meine »Silikatschmelzen, I und II«.[1] Das Thermoelement berührt die Quarzschale und ich habe bei meinen letzten Messungen es so eingerichtet, daß die Lötstelle das Pulver berührt. Die Temperatur desselben kann vermittels eines besonders konstruierten Widerstandes durch beliebig lange Zeit auf 2° genau konstant erhalten werden.

Ich stellte außerdem zwei Galvanometer nebeneinander auf und schaltete bald auf das erste, bald auf das zweite um. Die Temperatur ließ ich regelmäßig und langsam ansteigen, so daß in 5 Minuten ein Temperaturanstieg von 5°, höchstens 10° eintrat. Wünschenswert wäre es allerdings gewesen, noch langsamer vorzugehen. Ich bemerke noch, daß die Temperaturen eher etwas zu hoch bestimmt sein können, da die Lötstelle des Thermoelementes sich am Rande des Quarzschälchens befand, wo die Temperatur zirka 10° höher ist als in der Mitte des Ofens.

Was die Genauigkeit der Messung selbst anbelangt, so glaube ich, daß sie hinter keinen anderen derartigen Messungen zurücksteht. Es wurden mehrere Thermoelemente und zwei Galvanometer (das eine von Kaiser und Schmidt, das andere von Siemens und Halske) verwendet und verglichen. Die Pyrometer waren von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geeicht und außerdem habe ich sie mit dem Schmelzpunkt von reinem Gold verglichen.

Überdies habe ich bei vielen Versuchen immer wenigstens annähernde Vergleiche mit Legierungen von bestimmtem Schmelzpunkt gemacht und überall Übereinstimmung getroffen, ein Irrtum in den Messungen ist also ausgeschlossen.

Ich glaube daher, daß die Messung so genau als möglich war; das Galvanometer von Siemens und Halske zeigt 10° an und läßt Schätzungen von 2° zu. Im übrigen habe ich die Millivolt abgelesen und nach der für das Thermoelement von der physikalischen Reichsanstalt gelieferten Tabelle berechnet. Angegeben habe ich hier bei den Versuchen nur die

[1] Diese Sitzungsberichte, Bd. 113 (1904).

Temperaturen. Ich will übrigens gerne zugeben, daß bei allen derartigen Messungen sogar Fehler von ±10° möglich sind und daß ja bei allen Methoden (auch bei der von Day und Allen angewandten thermischen Methode) verschiedene Teile des zu schmelzenden Körpers verschiedene Temperaturen haben dürften. Doch werden die Differenzen bei kleinen Mengen sehr geringe sein, während allerdings in einem großen Tiegel leicht solche von ±20° denkbar sind. Aber alle diese Fehler sind doch verhältnismäßig gering gegenüber der Schwierigkeit, den Schmelzpunkt wahrzunehmen; die geringste Schwierigkeit bietet aber dafür die mikroskopische Methode.

Es ist bei natürlichen Feldspaten meistens nicht möglich, die thermische Methode anzuwenden, weil dazu größere Mengen von Material gehören und solche in reinem Zustande nicht zu beschaffen sind; möglich wäre das nur mit Albit und Orthoklas; da aber bereits Day und Allen zeigten, daß ein Temperaturstillstand bei dem Schmelzen dieser Silikate nicht eintritt, so ist eine Wiederholung überflüssig. Für Labradorit und Anorthit waren größere reine Mengen nicht zu beschaffen, während dies bei der mikroskopischen Untersuchung leicht möglich ist, da dazu nur winzige Mengen nötig sind, die rein herstellbar sind.

Was nun die hohen Schmelzpunkte anbelangt, die Day und Allen gefunden haben, so beziehen sie sich auf künstliche Feldspate, aber die kleinen isomorphen Beimengungen können 200° Differenz nicht erklären. Es wäre noch denkbar, daß hier eine Art Dimorphie vorliegt,[1] oder aber, daß die kleine Wärmetönung, die jene Autoren allerdings nur bei Anorthit und Bytownit wahrnahmen, erst bei vollständiger Flüssigkeit eintritt. (Es ist auch noch nachzuweisen, ob über 1300° die durch Extrapolation erhaltenen Daten noch zuverlässig sind.)

In einer anderen Abhandlung habe ich auch darauf hingewiesen, daß bei vielen Silikaten, zu denen auch die Feldspate gehören, die thermische Methode nicht verläßlich ist, was Day und Allen bestätigen. Sie sagen:[2]

---

[1] Siehe meine gleichzeitig erscheinende Arbeit »Über die Untersuchungsmethoden bei Silikatschmelzen«.

[2] Zeitschrift für physik. Chemie, *53*, 24 (1906).

»Der Schmelzpunkt ist nicht durch eine konstante Temperatur gekennzeichnet.« Bei Ab_3An_1 war er schwer erkennbar, bei Ab_4An_1 war jede Spur von einer Schmelzwärme verloren. Nur bezüglich des Anorthits trat das nicht ein, aber auch hier sagen sie, »daß eine merklich konstante Temperatur für die Zeit einer Minute nirgends zu finden ist«.

Ich ziehe daher aus den Arbeiten von Day und Allen den Schluß, daß die von ihnen aufgestellten Schmelzpunkte doch nur berechnete sind, da sie ja selbst hervorheben, daß die Zeit-Temperaturkurven keinen horizontalen Teil zeigen.

Ich muß mich hier gegen eine Bemerkung von O. Mügge gelegentlich eines Referates im Zentralblatt für Mineralogie etc., 1906, Nr. 4, wenden; er meint: »Die Schmelzpunkte der Plagioklase von C. Doelter sind durch die von Day und Allen zu ersetzen.« Urteil darüber hat nur der, der solche Versuche selbst gemacht hat, und falls Mügge dann finden wird, daß meine Schmelzpunkte unrichtig und die anderen richtig sind, wird er zu jenem Ausspruch berechtigt sein.

Der Schmelzpunkt des Albits ($NaAlSi_3O_8$) vom Rhônetal.

Für Albit hatte ich den Anfang des Schmelzens mit 1130° und als den Punkt der vollkommenen Umwandlung in die amorphe Phase 1160 bis 1170° gefunden.[1] Spätere wiederholte Versuche nach verschiedenen Methoden ergaben zirka 1160° als Schmelzpunkt, doch ist der Flüssigkeitsgrad bei dieser Temperatur noch sehr gering und erst über 1200° tritt merkliche Flüssigkeit ein.

Ich habe nun den Vorgang des Schmelzens unter dem Mikroskop verfolgt, wobei Kristallpulver während des ganzen Vorganges beobachtet wurde und die Erhitzung sehr langsam erfolgte, und zwar zirka $1^1/_2$ Stunden von 1150 bis 1220°; einer Erhitzung von 5° entsprechen zirka 6 Minuten Zeit.

Man kann dabei die Vorgänge sehr genau beobachten, die Abrundung der eckigen Kristallbruchstückchen, die Verflüssigung, das Ineinanderfließen von Tropfen sehen. Als

[1] Tschermak's Mineralog. und petrogr. Mitt., XXII, 298 (1903).

Resultat der Beobachtung ergibt sich, daß der Schmelzprozeß, wie auch aus meinen früheren Versuchen bereits hervorging, ein sehr langsamer ist und daß man hier von einem plötzlichen Schmelzen nicht sprechen kann, sondern von einem allmählichen; ein scharfer Schmelzpunkt existiert nicht.

Eine Hauptbedingung, welche nun von allen Beobachtern nicht immer eingehalten zu werden scheint, ist langsames Erhitzen und die Beobachtung wird um so genauer sein; je langsamer das Erhitzen vor sich geht, desto genauer sind die Resultate.

Zeit	Temperatur	Beobachtung (vergl. Fig. 1)
$4^h\ 20^m$	1135°	Kleine Veränderung an den Kanten.
$4^h\ 30^m$	1140°	
$4^h\ 35^m$	1150°	Es beginnen die Kristallbruchstücke an vielen Stellen sich abzurunden.
$4^h\ 40^m$	1155°	Die Ecken verschwinden, die scharfen Kanten runden sich ab.
$4^h\ 45^m$	1160°	Die Kristallbruchstücke nehmen Kugelform an, einzelne getrennte Bruchstücke vereinigen sich.
$4^h\ 50^m$	1165°	Es bilden sich Gasporen in der flüssigen Masse.
$4^h\ 55^m$	1175°	Kleinere Bruchstücke vereinigen sich zu großen Tropfen.
5^h	1180°	Die Tropfen werden flüssiger, weniger viskos.
$5^h\ 10^m$	1190°	Die Tropfen werden durchsichtig und flüssiger.
$5^h\ 15^m$	1195°	
$5^h\ 20^m$	1200°	Fast alles ist flüssig.
$5^h\ 25^m$	1205°	Die Tropfen fließen zusammen.
$5^h\ 30^m$	1215°	Alles ist flüssig.

Bei 1135° ist daher der Beginn der Veränderung wahrzunehmen, bei 1160° haben wir bereits nur wenig Festes mehr, bei 1175° ist alles umgewandelt und bei 1200° ist fast alles flüssig; bei 1215° ist die Flüssigkeit sehr wenig viskos. Der Beginn des Schmelzens ist also 1135°, der Punkt, bei dem alles flüssig ist, 1210° und derjenige, bei welchem beide Phasen vorhanden sind, 1160 bis 1170°, was mit meinen früheren Beobachtungen übereinstimmt. Demnach hat Albit keinen scharfen Schmelzpunkt.

Hiebei ist zu bemerken, daß der jetzt zur Untersuchung verwendete Albit kleine Mengen von Ca (nämlich 0·50%), daher kleine Mengen Anorthitsilikat enthält; da dieses den Schmelzpunkt erhöht, so wäre der des theoretischen Albits $NaAlSi_3O_8$, der in der Natur nicht existiert, noch etwas niedriger. Albit wird amorph, ohne dünnflüssig zu werden, was auch Day und Allen beobachteten, ebenso wie ich früher. Sie glauben,[1] daß »hier kristallinische Stoffe vorliegen, welche nicht nur über längere Zeitperioden bei Temperaturen weit oberhalb ihres Schmelzpunktes erstarren können, sondern welche mit äußerster Langsamkeit in dem unteren Teile dieses Instabilitätsbereiches schmelzen«.

Albit

1130° 1145° 1165° 1185°

Fig. 1.
Veränderungen bei Albitbruchstücken.

Bezüglich des Albits bemerkten sie,[2] daß bis 1200° »auch noch Gruppen von Kristallfragmenten von mikroskopischer Größe, die ihre ursprüngliche Orientierung vollständig bewahrt hatten, dazwischen schmale Streifen von Glas,...«

»Es hatte beträchtliches Schmelzen stattgefunden, aber kein Fließen.«

»Mitchell C°-Albit zeigte Spuren des Schmelzens nach 4 Stunden bei 1100°, bei 1125° gab ein vierstündiges Erhitzen unverkennbar Glas.«

»Es würde sicher keine Übertreibung sein, zu sagen, daß Albit einige Wochen brauchen würde, um den amorphen Zustand zu erreichen, wenn die Temperatur konstant auf 1125° erhalten würde.«

---

[1] L. c., p. 34.

[2] Zeitschrift für physik. Chemie, *54*, 30.

Es stimmen also die von Day und Allen hervorgehobenen Tatsachen mit jenen überein, auf welche ich in früheren Arbeiten aufmerksam machte; ihr erster Punkt, bei welchem das Schmelzen beginnt, ist sogar etwas unter jenem gelegen, den ich fand, nämlich 1130°. Es ist mir aber nicht klar, warum jene Autoren trotz der eben angeführten Daten und Meinungen schließlich den Schmelzpunkt des Albits auf 1225° ansetzen, da sie ja für das Zusammensein fester und flüssiger Phase viel niedrigere Zahlen erhielten, und gerade der letztzitierte Ausspruch würde eher 1125° als Schmelzpunkt ergeben.

Welches ist nun der Schmelzpunkt des Albits, ist es der Punkt, bei dem die ersten Anzeichen des beginnenden Schmelzens eintreten, oder der Punkt der Verflüssigung? Daß diese beiden Punkte auseinanderzuhalten sind, habe ich schon vor mehreren Jahren behauptet.[1] Nimmt man den ersten Punkt an, so müßte er, falls man den Körper bei jener Temperatur durch viele Stunden (eventuell Tage) belassen würde, schließlich flüssig werden.

Ich glaube aber, daß er bei dieser Temperatur nicht flüssig, wohl aber isotrop wird, ohne seine große Viskosität zu verlieren, und deshalb habe ich schon damals jenen Punkt den Umwandlungspunkt in die isotrope Phase genannt. Die Eigenart des Albits und vieler anderer Silikate, die sich ähnlich verhielten wie die meisten Feldspate, Nephelin, Leucit, ist es also, glasig zu werden, ohne eigentlich flüssig zu sein. Der Flüssigkeitsgrad ist daher mehr eine sekundäre Erscheinung und besser noch als bei Albit sehen wir bei Leucit, daß dieser erst bei 1400° flüssig wird, obgleich er schon längst glasig-isotrop geworden ist.

Was nun diese erwähnte Eigenschaft des Albits (und, wie ich hinzufüge, auch vieler anderer Silikate) anbelangt, so deuten sie Day und Allen als eine Überschreitung des Schmelzpunktes, d. h. diese Körper können über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden. Ich glaube, daß dies aber doch nur scheinbar

---

[1] Mineralog.-petrogr. Mitteilungen, herausgegeben von G. Tschermak, Wien 1901.

der Fall ist; infolge der geringen Schmelzgeschwindigkeit stellt sich das Gleichgewicht sehr langsam ein.

Man kann aber sagen, daß solche Körper überhaupt keinen Schmelzpunkt haben, denn der erste untere Punkt ist doch nur der Beginn des Schmelzens und selbst bei mehrstündigem Verharren auf diesem Punkte war der Albit zum allergrößten Teil noch fest. Immerhin ist das Temperaturintervall, bei welchem feste und flüssige Phase auch bei sehr langsamem Erhitzen nebeneinander verharren können, noch ein großes und dies ist eine Folge der großen Viskosität dieser Stoffe, welche die geringe Schmelzgeschwindigkeit zur Folge hat. Auch die Erstarrungsgeschwindigkeit ist eine sehr geringe und, weil infolge der Viskosität diese fast Null ist, bilden sich keine Kristalle. Wie ich schon in früheren Arbeiten gezeigt habe, liegt der Verflüssigungspunkt, das Abnehmen der Kohäsion, viel höher als der Schmelzpunkt.

Es wäre nun zu untersuchen, z. B. bei künstlichem Labrador oder Anorthit, ob die Wärmeabsorption in dem Moment des Flüssigwerdens eintritt oder früher, wenn die kristallisierte Phase amorph-zähflüssig wird; bei den meisten Feldspaten scheint sie allmählich, wie auch der Schmelzverlauf sich einzustellen.

Wir haben also bei den Feldspaten, insbesondere bei den stark viskosen, doch ein Pseudogleichgewichtsgebiet, bei welchem feste und flüssige Phase nebeneinander koëxistieren, und wenn ein Schmelzpunkt in diesem theoretisch angenommen wird, so ist die Umwandlungsgeschwindigkeit der festen Phase in die flüssige eine äußerst geringe. Zwischen Dissoziation und dem abnormen Schmelzverhalten existiert jedenfalls ein Zusammenhang, es tritt während des Schmelzens Zerfall im Komponenten ein.

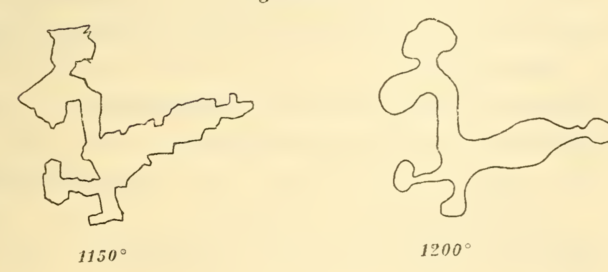
Oligoklas von Bakersville (vergl. Fig. 2).

Folgendes sind die erhaltenen Daten, wobei die Millivolt gleich in Temperaturgrade umgerechnet sind:

Zeit	Temperatur	Beobachtung
$4^h\,10^m$	1170°	Beginn des randlichen Schmelzens, kaum merkliche Umwandlung an den Rändern.

Zeit	Temperatur	Beobachtung
$4^h\,20^m$	1175°	Fortsetzung der randlichen Veränderung.
$4^h\,25^m$	1185°	Deutliche allgemeine Veränderung an den Rändern.
$4^h\,30^m$	1195°	Zusammenfließen.
$4^h\,35^m$	1200°	»
$4^h\,38^m$	1205°	Einige ganz flüssige Teile treten auf.
$4^h\,40^m$	1210°	Trennung früher vereinigter Teile. Vieles ist schon flüssig.
$4^h\,45^m$	1220°	
$4^h\,50^m$	1225°	Der größte Teil ganz flüssig.
$4^h\,55^m$	1228°	Die Schmelze wird dünnflüssiger und durchsichtig.
$5^h\;\;0^m$	1235°	Die meisten Teile durchsichtig und schon flüssiger.
$5^h\;\;5^m$	1240°	Feste Teile sind keine mehr vorhanden.
$5^h\,10^m$	1250°	Alles ziemlich flüssig und weniger viskos.

Oligoklas



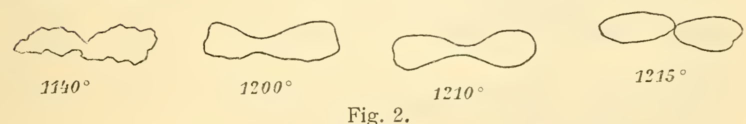


Fig. 2.
Veränderungen bei Oligoklaspulver.

Demnach würde der Beginn des Schmelzens bei 1170° eintreten. Bei 1200° wäre ungefähr gleich viel Flüssiges und Festes vorhanden. Bei 1240° ist alles flüssig.

Diese Daten stimmen mit meinen früheren Beobachtungen recht gut überein; da hier sehr reines Material vorlag, so ist

der Schmelzpunkt etwas höher, natürlich ist auch die Methode etwas genauer.

Plagioklas der Labradoritreihe von der Szuligata (Siebenbürgen).

Dieser Plagioklas hat die Zusammensetzung:

SiO_2	55·52
Al_2O_3	28·93
CaO	9·95
Na_2O	5·01
K_2O	0·28.

Es war möglich, sehr reine Teilchen zur Untersuchung zu erhalten.

Unter dem Mikroskop ergibt sich folgendes (vergl. auch Fig. 3):

Temperatur	Beobachtung
1180°	Kleine Veränderung an den Kanten.
1185°	Kleine, unbedeutende Abrundung scharfer Ecken.
1195°	Randliche Umwandlung. Anschmelzen benachbarter Bruchstücke.
1200°	Weiterer Fortschritt in dem Anschmelzen.
1210°	Deutliche Abrundung der Kanten.
1215°	Die meisten Bruchstücke sind abgerundet; Zusammenschmelzen derselben.
1225°	Stärkeres Zusammenfließen der Ränder.
1230°	
1250°	Zähflüssiger Zustand; einzelne Bruchstücke sind ganz geschmolzen.
1260°	Viele Bruchstücke sind flüssig.
1265°	
1270°	Die Tropfen fließen zusammen.
1280°	Das Ganze ist flüssig, durchsichtig.
1290°	Die Tropfen sind dünnflüssig.

Der Plagioklas von der Szuligata gehört zwar schon der Labradoritreihe an, steht aber doch dem Andesin sehr nahe, da er zwischen Ab_1An_1 und Ab_3An_4 ungefähr Ab_9An_{10} entspricht; sein Schmelzpunkt liegt zwischen 1185 und 1275°

Veränderungen bei Labrador

Fig. 3.

und dürfte der Punkt, bei dem gleiche Mengen flüssiger und fester Phase vorhanden sind, bei 1225° liegen. Der Unterschied gegen den Oligoklas von Bakersville ist merklich.

Labradorit von Labrador (vergl. Tafel I).

Es wurde ein Kristall ausgesucht, der von Einschlüssen möglichst frei war. Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß an manchen Stellen die bekannten Einschlüsse vorhanden waren, während andere daran arm sind; diese wurden zur Untersuchung herangezogen. Die Analyse des Labradorits ergibt, daß er ungefähr der Mischung Ab_2An_3 entspricht.

Es wurde das Pulver wie früher unter dem Mikroskop erhitzt.

Zeit	Temperatur	Beobachtung
$11^h\ 20^m$	1185°	Beginn des Schmelzens; unbedeutende randliche Veränderung.
$11^h\ 25^m$	1190°	
$11^h\ 30^m$	1210°	Einzelne Körner runden sich deutlich ab.
$11^h\ 35^m$	1215°	
$11^h\ 40^m$	1220°	Deutliche Bildung einzelner Tropfen; die Hauptmasse ist noch wenig verändert.
$11^h\ 45^m$	1225°	Größere Bruchstücke fangen an zu schmelzen.
$11^h\ 55^m$	1230°	Am Rande ist alles rundlich, aber einzelne Teile sind noch unversehrt.
$12^h\ 0^m$	1240°	
$12^h\ 5^m$	1245°	Einzelne Teile ganz flüssig.
$12^h\ 10^m$	1250°	Der größte Teil ist ganz flüssig.

Zeit	Temperatur	Beobachtung
$12^h\ 15^m$	1260°	Fast alles flüssig.
$12^h\ 20^m$	1270°	Alles ist in Tropfen geschmolzen.
$12^h\ 25^m$	1290°	Alles ziemlich dünnflüssig.

Man kann daher sagen, daß bei 1185° der Schmelzfluß beginnt und bei 1260° alles amorph ist; der Schmelzpunkt, bei welchem feste und flüssige Phase noch gleichmäßig vorhanden sind, wäre 1220°.

Bei der Abkühlung bilden sich die ersten Kristalle bei 1200°, die Kristallbildung dauert bis 1150° an.

Gegenüber dem Labradorit der Szuligata ergibt sich daher fast kein Unterschied, trotzdem der erstere mehr Na enthält; dies dürfte dem Umstande zuzuschreiben sein, daß der Labradorit von Labrador weniger rein war.

Den Labradorit von Kiew hatte ich früher untersucht und den Schmelzbeginn mit 1160° und unter dem Mikroskop den eigentlichen Schmelzpunkt mit 1215° bestimmt; bei 1230° war alles glasig, aber sehr zähflüssig. Dieser Labradorit hat den niedersten Schmelzpunkt, was davon herrühren dürfte, daß er am meisten verunreinigt ist; ich habe ihn daher in die Tabelle, p. 21, nicht einbezogen, da er eisenhaltig ist.

Man sieht daher, daß die drei Labradorite sehr gut übereinstimmen bezüglich ihrer Schmelzpunkte. Die von Allen und Day gefundenen Punkte können sich nicht auf natürlichen Labradorit beziehen, denn kleine Beimengungen haben nach den Erfahrungen beim Zusammenschmelzen von Kristallgemengen doch nur geringen Einfluß und derartige minimale Verunreinigungen können vielleicht den Schmelzpunkt um 20 bis 50° herunterdrücken, nicht aber um 200°.

Schmelzpunkt des Anorthits.

Den Schmelzpunkt des Anorthits habe ich wiederholt bestimmt, doch gelang es mir bisher nicht, reines Material zu erhalten. Die Bestimmung geschah bisher im Horizontalofen, die, wie ich früher ausführte, nicht so genau ist, daher hatten anfängliche Bestimmungen sogar etwas unter 1200° ergeben. Später gelang es mir, für nicht ganz reinen Anorthit vom Vesuv

1230°, für solchen von Pizmeda 1250 bis 1260° und für den vom Mijakeshima (Japan) zirka 1290° zu bestimmen. Da jedoch die Bestimmungen entweder im Horizontalofen oder im Vertikalofen mit größeren Mengen gearbeitet werden mußten, war reines Material in solchen Mengen nicht zu beschaffen gewesen. Nur die mikroskopische Methode erlaubt dies, da es schließlich nicht schwer ist, einen kleinen reinen Kristall oder ein reines Kristallbruchstück zu erhalten, während die anderen Methoden größere Mengen erfordern.

Day und Allen erhielten für künstlichen Anorthit die Temperatur 1534°, Brun für denselben 1490°.

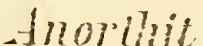
Aus diesen Daten geht hervor, daß der künstliche Anorthit einen weit höheren Schmelzpunkt haben muß als der natürliche. Ich habe nun bei neuerlicher Untersuchung durch die mikroskopische Methode folgende Daten erhalten.

1. Anorthit vom Vesuv (vergl. Tafel II).

Es diente dazu ein kleines wasserhelles Bruchstück, dessen mikroskopische Untersuchung keine Einschlüsse verriet und welches bei mikroskopischer Methode weder Na noch Mg ergab. Es darf daher der Anorthit, soweit bei Mineralien möglich, als rein betrachtet werden.

Zeit	Temperatur	Verhalten des Pulvers
$10^h 20^m$	1220°	Unverändert.
$10^h 25^m$	1230°	»
$10^h 30^m$	1250°	Einzelne Teilchen am äußeren Rande der Quarzschale zeigen Veränderung.
$10^h 35^m$	1260°	Bereits merkliche Veränderung der Umrisse.
$10^h 40^m$	1270°	
$10^h 45^m$	1270°	Stärkere Veränderung der Ränder.
$10^h 55^m$	1280°	
11^h	1290°	Einzelne Teilchen schmelzen ganz.
$11^h 5^m$	1295°	Zusammenfließen von Bruchstücken; Tropfenbildung.
$11^h 10^m$	1295°	Viele Teile sind flüssig, durchsichtig.
$11^h 15^m$	1300°	Dasselbe Bild, aber noch feste unveränderte Teile.

Zeit	Temperatur	Verhalten des Pulvers
11^h 20^m	1310°	Die Ränder der Bruchstücke sind ganz verändert und rund.
11^h 25^m	1310°	Starke Tropfenbildung.
11^h 30^m	1315°	Nur wenig feste Teile mehr.
11^h 35^m	1320°	Fast alles flüssig.
11^h 40^m	1325°	
11^h 45^m	1330°	Alles flüssig und zum Teil fließend.
11^h 50^m	1345°	Deutliches Fließen einer viskosen Flüssigkeit.



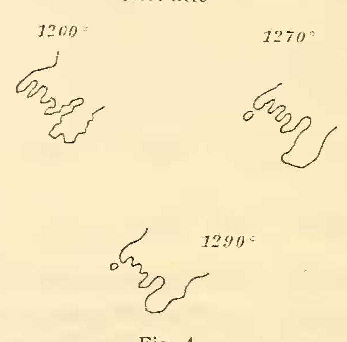


Fig. 4.
Veränderungen von Anorthitpulver.

Daraus schließe ich, daß der Schmelzpunkt, nämlich der Punkt, bei welchem feste und flüssige Phase auch gleichmäßig vorhanden sind, bei zirka 1290° liegt, was mit früheren Bestimmungen gut übereinstimmt. Der Beginn des Schmelzens liegt bei 1250°, der Punkt, bei dem alles amorph ist, bei 1330°.

Was die Viskosität anbelangt, so ist bei 1330° jedenfalls nur Zähflüssigkeit vorhanden und dürfte, wie mir auch frühere Versuche ergaben, die Dünnflüssigkeit erst über 1360° beginnen, was mit meinen früheren Beobachtungen übereinstimmt. Es ist auch denkbar, daß sie vielleicht sich erst bei 1500° einstellt und daß die Bestimmungen, welche jene Temperatur ergaben, sich auf die Dünnflüssigkeit beziehen. Glasig, zähflüssig und amorph wird Anorthit sicher bei 1330°.

Erstarrung des Anorthits. Bei der ziemlich raschen Abkühlung von 1340 bis 1220° innerhalb 10 Minuten ergab sich, daß die ersten Kristalle sich bei etwa 1240 bis 1250°

bildeten; doch war die Hauptausscheidung bei 1230°, nach 1215° war keine Kristallbildung mehr zu beobachten, demnach bilden sich Kristalle hier in keinem sehr großen Intervalle. Die erstarrte Masse war aber nur halbkristallin und mit Glas vermengt und die Kriställchen sind sehr winzig, so daß die Kristallisationsgeschwindigkeit vielleicht nicht so groß ist wie bei Labradorit.

2. Anorthit von Mijakeshima (Japan).

Dieser Anorthit bildet große Kristalle und enthält große Olivinkörner; es war aber möglich, einzelne kleine Bruchstücke zu erhalten, die frei von Einschlüssen waren. Die chemische Prüfung auf Mg und Fe ergab, daß das Pulver weder Eisen noch Magnesium enthält, doch war eine Spur von K vorhanden. Leider kenne ich keine Analyse dieses Anorthits.

Zeit	Temperatur	Beobachtung
$10^h\ 0^m$	1235°	Keine Veränderung.
$10^h\ 5^m$	1245°	» »
$10^h\ 10^m$	1250°	Kleine Veränderung, Beginn des randlichen Anschmelzens.
$10^h\ 15^m$	1260°	Sehr feiner Staub beginnt flüssig zu werden.
$10^h\ 20^m$	1265°	Die Umrandungen beginnen sich zu runden.
$10^h\ 25^m$	1270°	Starke Veränderung des Gesamtbildes, insbesondere an den Rändern der Schale.
$10^h\ 30^m$	1280°	Gewisse Teile des Pulvers trennen sich und schmelzen.
$10^h\ 35^m$	1290°	Einzelne Teile deutlich flüssig.
$10^h\ 40^m$	1295°	
$10^h\ 50^m$	1295°	Fortschritte der Verflüssigung.
$11^h\ 0^m$	1305°	Ein großer Teil schmilzt.
$11^h\ 5^m$	1305^m	» » » »
$11^h\ 10^m$	1310°	Das meiste schon flüssig.
$11^h\ 15^m$	1320°	Die Flüssigkeit wird etwas durchsichtiger.
$11^h\ 20^m$	1325°	Eckige Bruchstücke sind verschwunden.
$11^h\ 25^m$	1330°	
$11^h\ 30^m$	1335°	Fast lauter Tropfen, keine feste Phase mehr vorhanden.

Zeit	Temperatur	Beobachtung
11h 35m	1340°	Die Flüssigkeit ist stark durchsichtig, aber noch zähe.
11h 40m	1340°	
11h 50m	1350°	
12h 0m	1360°	Kleine benachbarte Tropfen vereinigen sich an einigen Stellen.
12h 5m	1370°	Abnehmen der Zähigkeit der Flüssigkeit.

Bei der Abkühlung, welche ziemlich rasch vor sich ging, da die Temperatur von 1290 bis 1160° in 10 Minuten fiel, bildeten sich bei 1240° die ersten Kristalle, bei etwa 1200° die letzten; doch war der glasige Anteil stark vorwiegend und die Kristallmikrolithen sehr klein.

Der Schmelzpunkt wäre demnach zwischen 1255 und 1335° und der Punkt, in dem beide Phasen gleichmäßig vorhanden sind, ist 1310°. Bei 1370° ist ein Abnehmen der Viskosität merklich.

3. *Zweiter Versuch mit Anorthit von Mijakeshima.*

Zeit	Temperatur	Beobachtung
4h 5m	1250°	Keine Veränderung.
4h 10m	1255°	Ganz geringe Abrundung einzelner Bruchstücke.
4h 15m	1260°	Stärkere randliche Veränderung.
4h 20m	1270°	» » »
4h 25m	1275°	Die eckigen Umrisse sind zumeist verschwunden.
4h 30m	1280°	Es bilden sich Tropfen.
4h 35m	1290°	
4h 40m	1295°	Die Tropfenbildung nimmt zu.
4h 45m	1305°	Alles ist rundlich begrenzt.
4h 50m	1310°	Einzelne Tröpfchen werden durchsichtig; nicht viel feste Teile mehr.
4h 55m	1310°	Keine Veränderung.
5h 0m	1320°	Manche Tröpfchen sind durchsichtig und zähflüssig.
5h 5m	1330°	Keine festen Teile mehr.
5h 10m	1340°	Alles zähflüssig in Tropfen.

Zeit	Temperatur	Beobachtung
5h 15m	1345°	Die Durchsichtigkeit nimmt zu.
5h 20m	1355°	Die Tropfen fließen stellenweise zusammen.
5h 25m	1360°	Die Durchsichtigkeit und der Flüssigkeitsgrad sind stark bemerkbar.
5h 30m	1370°	

Demnach beginnt die Abrundung bei 1260° und bei 1340° ist alles tropfbar-zähflüssig; bei 1300° waren beide Phasen noch gleichmäßig vorhanden. Es zeigt sich also große Übereinstimmung bei den beiden Versuchen. Anorthit von Mijakeshima hat einen Schmelzpunkt, der den des Anorthits vom Vesuv um zirka 10° übersteigt.

Die Erstarrung von 1360 bis 1210° wurde in der Zeit von 25 Minuten durchgeführt. Die ersten Kristalle bilden sich bei 1270°, doch findet stärkere Kristallbildung zwischen 1255 und 1240° statt, bei 1220° wurde noch Abscheidung bemerkt, bei 1210° ist alles fest.

Leucit vom Monte Somma.

Dieser Leucit wurde, soweit möglich, durch Ausklauben der Beimengungen und durch Behandlung mit dem Elektromagneten gereinigt. Unter dem Mikroskop sieht man keine Einschlüsse mehr.

Zeit	Temperatur	Beobachtung
5h 10m	1285°	Keine Veränderung.
5h 15m	1295°	Ganz unbedeutende Veränderung an den Kanten.
5h 20m	1300°	Randliche Veränderung an den Kanten.
5h 25m	1310°	
5h 30m	1320°	Weitere Umwandlung, starke Abrundung der Bruchstücke.
5h 35m	1330°	Einzelne Bruchstücke sind bereits flüssig.
5h 37m	1340°	Zusammenfließen kleiner Teilen.
5h 40m	1345°	Größere Teile sind flüssig.
5h 50m	1350°	Der größte Teil tropfenartig, keine scharfen Kanten mehr sichtbar.
5h 55m	1355°	Fast alles zähflüssig, die Tropfen vereinigen sich.

Zeit	Temperatur	Beobachtung
6h 0m	1360°	Die Flüssigkeit fließt seitlich ab.
6h 5m	1365°	Gasporen durchbrechen die Flüssigkeit.
6h 10m	1370°	
6h 15m	1380°	
6h 26m	1390°	Der Flüssigkeitsgrad nimmt zu.
6h 25°	1410°	Alles ist flüssig und die Beweglichkeit der Flüssigkeit nimmt zu.

Bei 1400° ist also schon ein gewisser Flüssigkeitsgrad vorhanden. Während also bei 1320° der Schmelzprozeß schon merklich ist, ist bei 1350° alles amorph und bei 1400° schon flüssig; ich kann demnach meine früheren Mitteilungen über die Viskosität des Leucits dahin ergänzen, daß bei 1410° diese schon merklich abgenommen hat und das seinerzeit punktiert gezeichnete Kurvenstück jedenfalls eher etwas steiler zu ziehen ist. Ich kann meine früheren Beobachtungen über den Schmelzpunkt des Leucits nur bestätigen; derselbe ist zwischen 1290 und 1355° gelegen.

Bei rascher Abkühlung wurde zwischen 1250 und 1190° Kristallbildung wahrgenommen, doch erstarrte die Masse vorwiegend glasig.

Die Resultate der Beobachtungen sind also: Die Plagioklase (wie auch Leucit) haben keinen scharfen Schmelzpunkt. Man hat ein großes Intervall zu unterscheiden, dessen unterer Punkt, der Schmelzbeginn, 60 bis 100° unter dem oberen Punkt, demjenigen, bei welchem die feste Phase verschwunden ist, liegt. Definiert man den Schmelzpunkt als einen solchen, bei dem beide Phasen noch gleichmäßig vorhanden sind, so kann man die in Fig. 5 erhaltenen mittleren Schmelzpunkte (punktierte Linie) annehmen.

In beistehender Zeichnung sind die Resultate der jetzigen Untersuchung dargestellt. Es sind eingezeichnet:

I. Beginn des Schmelzens (untere Kurve),
II. Stadium des vollständigen Verschwindens der kristallisierten Phase (oberste Kurve),
III. mutmaßlicher mittlerer Schmelzpunkt (mittlere Kurve).

Was die künstlichen Plagioklase anbelangt, so war es mir bisher nicht möglich, eine ausgedehnte Untersuchung dieser vorzunehmen.

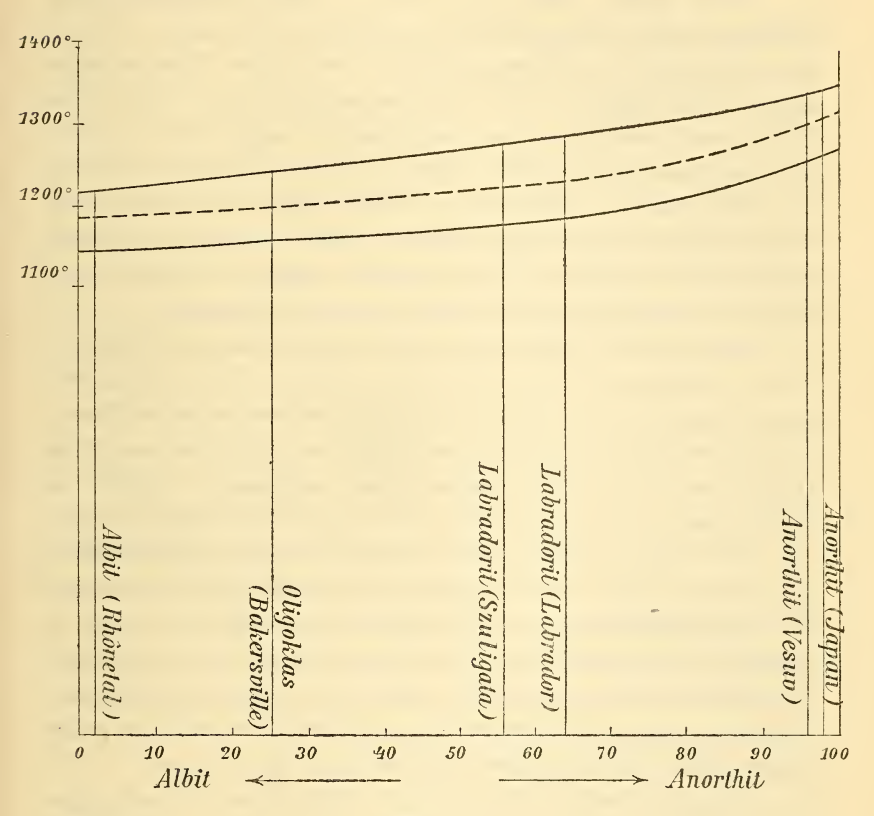


Fig. 5.

	Beginn des Schmelzens	Flüssige und feste Phase	Keine feste Phase
Albit, Rhônetal	1135°	1165°	1210°
Oligoklas, Bakersville	1160	1200	1240
Labradorit, Szuligata	1185	1225	1275
Labrador	1185	1220	1270
Anorthit, Vesuv	1255	1290	1330
Japan..........	1260	1310	1340

II. Die Schmelzpunkte der Augit-Labradoritmischungen.

Diese Reihe wurde von mir in »Silikatschmelzen, I«,[1] behandelt. Dabei ergab sich das auffallende Resultat, daß trotz der naheliegenden Schmelzpunkte der beiden Komponenten Augit und Labradorit die eutektische Mischung nicht in der Mitte, etwa zwischen den Komponenten, liegt, also ungefähr gleichen Mengen derselben entspricht, wie die Theorie verlangt und wie man sie aus der van 't Hoff'schen Formel unter Anwendung der Berechnungen Vogt's erhalten würde. Die Gründe, warum sich die Kurve derart abnorm verhält, besprechen wir unten bei Betrachtung der eutektischen Mischungen.

Um aber die Behauptung, daß der eutektische Punkt in einem derartigen Falle in der Mitte zwischen beiden Schmelzpunkten gelegen sein müsse, obgleich vom theoretischen Standpunkt bereits der Einwand berechtigt ist, daß dies nur dann richtig ist, wenn keine Dissoziation stattfindet, objektiv zu prüfen, habe ich die erwähnte Reihe nochmals vorgenommen.

Ich wählte damals die in größeren Mengen beschaffbaren Vorkommen Augit vom Monti Rossi als einen Typus der Augite aus Eruptivgesteinen und Labradorit von Kiew; da die in Gesteinen vorkommenden Komponenten auch nicht rein sind, so schien es mir der Analogie halber mit natürlichen Gesteinen richtiger, solche zu nehmen, als etwa die idealen, aber in der Natur nicht vorkommenden theoretischen Mischungen.

Übrigens habe ich auch aus chemischen Mischungen solche theoretische Silikate herstellen lassen, um sie mit den Vorkommen in der Natur zu vergleichen.

Ich hatte anfangs nur diejenigen Schmelzpunkte bestimmt, welche die mechanischen Mischungen der Komponenten, dann die zu Glas geschmolzenen homogenen Mischungen ergeben, und dabei die untere und die obere Grenze des Schmelzintervalles berücksichtigt. Nun wurden auch die Erstarrungspunkte, und zwar die oberen und unteren gemessen, ferner wurden die Schmelzpunkte der bereits einmal erstarrten

[1] Diese Sitzungsberichte, Bd. 113 (1904).

Schmelze beider Komponenten nochmals bestimmt. Man erhält auf diese Weise vier Kurven, die jede aus zwei bestehen, wenn man immer den unteren und den oberen Schmelz-, respektive Erstarrungspunkt mißt.

Ich habe nun die Labradorit-Augitreihe dahin vervollständigt, daß ich zu den früher erwähnten Bestimmungen auch noch die der Erstarrungspunkte und die der Schmelzpunkte bereits erstarrter Mischungen vornahm; denn aus meinen früheren Arbeiten und jenen meiner Schüler ergibt sich, daß die Mischungen von Mineralpulvern oft keine charakteristischen Kurven ergeben. Um aber jedem Einwande zu begegnen, es läge hier keine innige Mischung vor, habe ich die zu Glas geschmolzenen Mineralmischungen erstarren lassen und dann von diesem ganz innigen Gemenge die Schmelzpunkte bestimmt.

Es ist zu erwarten, daß dabei das Korn einen wenn auch geringen Einfluß hat, obgleich auch bei den Mineralpulvern das feinste erreichbare Korn durch Passieren eines Beuteltuches angewandt worden war. Bei den bereits zusammengeschmolzenen und wieder erstarrten Mischungen kann aber ein feineres Korn erhalten werden.

Bei Labradorit-Augit ergab sich, daß die Schmelzpunkte kristalliner Mischungen um 10 bis 20° höher sind als jene, welche man erhält, wenn man aus der Schmelze die Kristalle erstarren läßt und dann diese kristallinisch gewordene Masse wieder erhitzt und den Schmelzpunkt neuerdings bestimmt. Diese Erniedrigung dürfte aber damit zusammenhängen, daß jene Schmelze niemals ganz kristallinisch erstarrt, sondern immer Glas enthält und daß sich etwas Magnetit bildet; die bereits erstarrte Schmelze ist also nicht mehr genau eine der Mischung der Anfangskomponenten entsprechende.

Die Schmelzpunkte wurden von mir wiederholt bestimmt und es ergeben sich, wenn man die höchsten Zahlen unter den vielen Messungen auswählt, 1210 bis 1220° für Labradorit, 1190° für Augit, die Verflüssigungspunkte sind 1245° für ersteren, 1200° für letzteren. Selbstverständlich gelten diese Zahlen nicht für alle Labradorite und Augite. Der betreffende Plagioklas liegt den Analysen zufolge zwischen Ab_1An_1 und

Ab_2An_3 und dürfte dem Verhältnisse Ab_3An_4 entsprechen. Doch ist er kein reiner Feldspat, da er Einschlüsse enthält ebenso wie der Augit; außerdem enthält er wie alle natürlichen Labradorite etwas Kali infolge isomorpher Beimengung, was aber nicht als Unreinheit aufzufassen ist.

Außer den Schmelzpunkten der Mineralgemenge (1) und jenen der bereits zusammengeschmolzenen und wieder erstarrten Gemenge habe ich die Erstarrungspunkte der wichtigsten Mischungen neu bestimmt. Dies geschah derart, daß diese in einem Gasofen geschmolzen, dann in einen elektrischen Ofen, dessen Temperatur möglichst konstant gehalten wurde und ungefähr 150° unter dem Schmelzpunkt des Gemenges gelegen war, rasch übertragen wurde und bei eingestecktem Thermoelement (ohne Schutzrohr) die Abkühlung der Schmelze beobachtet wurde. Der Endpunkt der Erstarrung wurde aber auch direkt geprüft, indem der Punkt notiert wurde, bei dem die Schmelze vollständig erstarrt war; dieser Punkt läßt sich leicht daran bestimmen, daß eben die Schmelze vollkommen hart ist.

Bei den Erstarrungspunkten darf aber nicht vergessen werden, daß der untere Punkt niemals ganz verläßlich ist, weil er von der Unterkühlung abhängt, welche wieder von mehreren Faktoren abhängig ist.

Die Resultate der jetzigen und früheren Untersuchung stelle ich hier zusammen. Hiebei wurde für die kristallinen Mineralgemenge das Mittel genommen, weil hier der obere Schmelzpunkt, bei welchem die letzten Kristalle verschwinden, überhaupt nicht zuverlässig bestimmt werden kann. Ich habe außer den früher untersuchten Mischungen auch die Mischung 3 Augit und 1 Labradorit und 3 Labradorit, 1 Augit untersucht.

Aus den Beobachtungen geht hervor, daß der eutektische Punkt ungefähr bei 25 Augit, 75 Labradorit liegt und daß bei hohem Augitgehalt (75 %) wieder eine kleine Erniedrigung stattfindet; auch zeigt sich, daß die Kurven, sowohl die der Schmelzpunkte der Gläser als die der Erstarrungspunkte, ziemlich flach verlaufen, was auf Unregelmäßigkeiten durch Dissoziation und vielleicht auch durch Bildung isomorpher Mischkristalle schließen läßt.

Was die Ausscheidungsfolge anbelangt, so hat die eutektische Mischung keine vorwiegende Bedeutung für dieselbe, trotzdem gerade hier eigentlich eine solche zu erwarten wäre, denn die Kristallisationsgeschwindigkeit beider ist nicht so sehr verschieden, aber wir haben offenbar Ausscheidung im unterkühlten Zustande, daher labiles Gleichgewicht und dann kann sich bald die eine, bald die andere Komponente früher ausscheiden.

Im allgemeinen beobachtet man aber doch, daß der Augit eher sich ausscheidet und daß dort, wo der Labradorit stark überwiegt, gewöhnlich Einschlüsse von Augit in Labradorit sich bilden, während oft nach der Labradoritausscheidung noch die von Augit anhält. Selten sind die Fälle, wo bei überwiegendem Augit die Reihenfolge Augit-Labradorit-Augit eintritt, welche einem labilen Gleichgewicht entsprechen würde.

Dem Einwurfe Vogt's, welcher meine Ausscheidungsregel (die mit der von Rosenbusch aufgestellten übereinstimmt) deswegen bekämpft, weil die eutektischen Punkte nicht durch die Schmelzpunkte kristalliner Mischungen, sondern durch die der Gläser bestimmt waren, kann ich jetzt entgegensetzen, daß mit Ausnahme des störenden Falles der Unterkühlung auf dem untersten Erstarrungspunkt die Schmelzkurven der Gläser jenen der Erstarrungspunkte parallel gehen, daß also die Schmelzpunkte der Gläser nicht ohne Wert sind, wie J. H. Vogt meinte. In anderen recht zahlreichen Fällen habe ich aber nach seiner Methode die eutektische Mischung berechnet und dabei konstatieren können, daß die Ausscheidungsfolge jedenfalls nicht von dieser allein abhängt, wie Vogt glaubte.

Aus verschiedenen Bestimmungen des eutektischen Punktes Pyroxen-Plagioklas geht hervor, daß dieser für verschiedene chemische Zusammensetzung des Pyroxens und des Plagioklases sehr verschieden ist; die entsprechenden eutektischen Mischungen haben folgenden Wert:

Tonerde-Augit (Monti Rossi)-Labradorit (Kiew) . . . . 75 : 35
Diopsid (Nordmarken)-Labradorit (Kiew) . . . . 50 : 50
Hedenbergit-Anorthit (Pizmeda) . . . . 83 : 17
Diopsid ($CaMgSi_2O_6$)-Anorthit ($CaAl_2Si_2O_8$) . . . . 70 : 30